PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

2003-206363

(43) Date of publication of application: 22.07.2003

(51)Int.Cl.

C08J 7/04 CO8G 79/04 C09D201/00 G02B 1/04 G02B 1/10 // C08L101:00

(21)Application number: 2002-003353

(71)Applicant: TORAY IND INC

(22)Date of filing:

10.01.2002

(72)Inventor: SHIMOYAMA NAOKI

ISHINABE RYOICHI TAKANISHI KEIJIRO

(54) PLASTIC MOLDED ARTICLE HAVING HARD COAT PROPERTIES AND LENS FOR EYEGLASSES FORMED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce a plastic molded article that is excellent in optical characteristics, thermal characteristics and mechanical characteristics and excellent in a balance of various performance such as scratch resistance, dyeing properties or the like and provide an eyeglass lens or the like.

SOLUTION: The plastic molded article having hard coat properties is provided with a film having hard coat properties on at least one surface of a molded article comprising a transparent thermoplastic resin having a refractive index of not less than 1.59, an Abbe number of 28 or more and a glass transition point temperature of not less than 100° C.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

11.11.2004

[Date of sending the examiner's decision of rejection

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号 特開2003-206363 (P2003-206363A)

(43)公開日 平成15年7月22日(2003.7.22)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | FI | テーマコード(参考) |
|---------------------------|--|-------------------|-----------------|
| CO8J 7/04 | CEZ | C08J 7/04 | CEZA 2K009 |
| C08G 79/04 | | C 0 8 G 79/04 | 4 F 0 O 6 |
| C 0 9 D 201/00 | | C 0 9 D 201/00 | 4 J O 3 O |
| G 0 2 B 1/04 | | G 0 2 B 1/04 | 4 J O 3 8 |
| 1/10 | | C 0 8 L 101:00 | |
| | 審査請求 | 未請求 請求項の数7 OL | (全 17 頁) 最終頁に続く |
| (21)出願番号 | 特顧2002-3353(P2002-3353) | (71)出願人 000003159 | · |
| | , | 東レ株式会社 | · · |
| (22) 出願日 | P成14年1月10日(2002.1.10) 東京都中央区日本橋室町2丁目2番1- | | 日本橋室町2丁目2番1号 |
| | | (72)発明者 下山 直樹 | |
| | | 滋賀県大津市 | 関山1丁目1番1号 東レ株 |
| | | 式会社滋賀事 | 洋場内 |
| | , | (72)発明者 石鍋 亮一 | · |
| | | 滋賀県大津市 | 園山1丁目1番1号 東レ株 |
| | | 式会社滋賀事 | 業場内 |
| | | (72)発明者 高西 慶次郎 | . |
| | | 滋賀県大津市 | 園山1丁目1番1号 東レ株 |
| ~, | | 式会社滋賀事 | • |
| | | | |
| | • | | 最終頁に続く |

(54) 【発明の名称】 ハードコート性を有するプラスチック成形体、およびそれからなる眼鏡用レンズ

(57)【要約】

【課題】 光学特性、熱特性、力学特性に優れかつ耐すり傷性、染色性といった各種性能のバランスに優れたプラスチック成形体が得られ眼鏡レンズなどを提供する。 【解決手段】 屈折率が1 59以上、アッベ数が28以上、ガラス転移点温度が100℃以上の熱可塑性透明樹脂からなる成形体の少なくとも一面にハードコート性を有する被膜が設けてなることを特徴とするハードコート性を有するプラスチック成形体。

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】屈折率が1.59以上、アッベ数が28以上、ガラス転移温度が100℃以上の熱可塑性透明樹脂からなる成形体の少なくとも一面にハードコート性を有する被膜が設けてなることを特徴とするハードコート性を有するプラスチック成形体。

【請求項2】熱可塑性透明樹脂がリン原子を含有していることを特徴とする請求項1記載のハードコート性を有するプラスチック成形体。

【請求項3】ハードコート性を有する被膜の屈折率が 1.40~1.65で有り、かつ有機物ポリマーを含有 してなることを特徴とする請求項1または2に記載のハ ードコート性を有するプラスチック成形体。

【請求項4】有機物ポリマーが架橋性樹脂であることを 特徴とする請求項3に記載のハードコート性を有するプ ラスチック成形体。

【請求項5】反射防止性を有することを特徴とする請求項1~4のいずれかに記載のハードコート性を有するプラスチック成形体。

【請求項6】熱可塑性透明樹脂がカーボネート残基、下 20 記一般式(I)で示されるホスホン酸残基および下記一般式(II)で示される2価フェノール残基からなり、ホスホン酸残基とカーボネート残基のモル分率が式(1)を満足することを特徴とする請求項1または2に記載のハードコート性を有するプラスチック成形体。

一般式(I)

【化1】

 $\begin{pmatrix} X^1 \\ P \\ R^1 \end{pmatrix}$

 $1 > (a) / [(a) + (b)] \ge 0.5$

(1)

[式(1)中、(a)はホスホン酸残基のモル数、

(b) はカーボネート残基のモル数を示す。]

【請求項7】請求項1~6いずれかに記載のハードコート性を有するプラスチック成形体からなる眼鏡用レンズ。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】本発明は高屈折率、低分散などの光学的特性に優れかつ耐すり傷性、耐摩耗性、耐衝撃性、耐薬品性、可とう性、耐熱性、難燃性、耐光性、耐候性などに優れ、染色品についてはその耐光堅牢性が良好な眼鏡用レンズ、カメラ用レンズなどの光学用に適したプラスチック成形体に関する。

[0002]

【従来の技術】近年数々の用途でプラスチック成形体が 提案されている。中でもプラスチック成形体は光学レン 50 一般式(川)

【化2】

$$\begin{pmatrix}
(R^2)p & (R^2)q \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\
 & & \\$$

2

[一般式(I)中、R¹は有機基、X¹は酸素、硫黄あるいはセレンを表し、熱可塑性透明樹脂中にR¹あるいはX¹の異なるホスホン酸残基を2種以上含んでもよい。一般式(II)中、R²は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の脂肪族基、芳香族基から選ばれる炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれ、p、qはp+q=0~8の整数、Y¹は単結合、エーテル基、チオエーテル基、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、ジアルキルシラン基、フルオレン基からなる群から選ばれる。樹脂組成物中にR²あるいはY¹の異なる2価フェノール残基を2種以上含んでもよい。]

ズ、機能性光学フィルム、ディスク基板など多様な用途 に応じて種々の材料が適用されている。また、ヘルスケ アやエレクトニクス分野などの急速な発展に伴い、プラ スチック成形体自体に要求される高機能化・高性能化が 特に望まれている。光学用に適したプラスチック成形体 40 のヘルスケア用途として眼鏡レンズがあげられるが、薄 型化、軽量化、安全性(耐衝撃性)、ファッション性な どの観点から活発な材料開発が行われている。現在では 安全性、軽量化などがガラスより優れている点で市場の 90%はプラスチック成形体からなる樹脂製レンズが占 めている。従来の眼鏡レンズ用樹脂製レンズはCR-3 9、アクリル(ハロゲン原子含有ビスフェノールA系、 硫黄原子含有系など)、ポリウレタンなどがあげられる が、低分散化、高屈折率化を目指して多くの樹脂製レン ズが実用化されている。しかしながら、前述の樹脂製レ ンズは全て熱硬化性であり樹脂製レンズの製造法はガラ

スモールド内にモノマーを注型するキャスト重合法が用 いられる。この方法では均一な樹脂製レンズを得るため に長時間の重合プロセス、応力歪みを緩和するためのア ニーリングプロセスなど製造コストが高くなるという問 題点がある。ポリカーボネートのような熱可塑性樹脂を レンズに適用すれば成形性が良く、熱硬化性樹脂に比べ 格段に製造コストを安くできるという利点があるが、屈 折率が低いため(1.58)視力矯正眼鏡用途としての 性能は不十分である。また、ポリカーボネート以上の屈 折率を有する熱可塑性樹脂も数多く知られているが、高 10 分散性、着色などの問題が有り光学レンズ用途に適用す るには問題があった。

[0003]

【発明が解決しようとする課題】本発明者らは、上記欠 点を解決するため鋭意検討を重ね、プラスチック成形体 本来の物性を維持しつつ、表面の耐すり傷性を改善しか つ良好な接着性を有しまた多種の色に染色可能なハード コート性を有するプラスチック成形体を見出し、本発明 に至った。本発明の目的は、高い耐すり傷性、優れた反 射防止性、高い透明性、高屈折率、低分散、機械的特性 20 にも優れたハードコート性を有するプラスチック成型 体、特に光学用眼鏡レンズや機能性光学フィルムを提供 することにある。

[0004]

【課題を解決するための手段】上記課題を解決するた め、本発明は以下の構成からなる。すなわち、(1) 屈 折率が1.59以上、アッベ数が28以上、ガラス転移 温度が100℃以上の熱可塑性透明樹脂からなる成形体 の少なくとも一面にハードコート性を有する被膜が設け てなることを特徴とするハードコート性を有するプラス チック成形体、(2)熱可塑性透明樹脂がリン原子を含 有していることを特徴とする前記(1)記載のハードコ ート性を有するプラスチック成形体、(3)ハードコー ト性を有する被膜の屈折率が1.40~1.65で有 り、かつ有機物ポリマーを含有してなることを特徴とす る前記(1)または(2)に記載のハードコート性を有 するプラスチック成形体、(4)有機物ポリマーが架橋 性樹脂であることを特徴とする前記(3)に記載のハー ドコート性を有するプラスチック成形体、(5)反射防 止性を有することを特徴とする前記(1)~(4)のい 40 ずれかに記載のハードコート性を有するプラスチック成

 $1 > (a) / \{(a) + (b)\} \ge 0.5$

[式(1)中、(a)はホスホン酸残基のモル数、 (b) はカーボネート残基のモル数を示す。] (7) 前 記(1)~(6)いずれかに記載のハードコート性を有 するプラスチック成形体からなる眼鏡用レンズ、であ る。

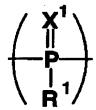
[0009]

【発明の実施の形態】本発明に用いる熱可塑性透明樹脂 は、一般には鎖状の高分子であり、温度を上げると軟化 50

形体、(6)熱可塑性透明樹脂がカーボネート残基、下 記一般式(I)で示されるホスホン酸残基および下記ー 般式(川)で示される2価フェノール残基からなり、ホ スホン酸残基とカーボネート残基のモル分率が式 (1) を満足することを特徴とする前記(1)または(2)に 記載のハードコート性を有するプラスチック成形体、一 般式(I)

[0005]

【化3】



【0006】一般式(II)

[0007]

【化4】

30

$$\begin{pmatrix}
(R^2)p & (R^2)q \\
V^1 & & & \\
O & & & \\
O & & & \\
\end{pmatrix}$$

【OOO8】 [一般式(I)中、R1は有機基、X1は酸 素、硫黄あるいはセレンを表し、熱可塑性透明樹脂中に R¹ あるいはX¹の異なるホスホン酸残基を2種以上含ん でもよい。一般式(II)中、R2は各々独立に水素原 子、ハロゲン原子、炭素数1~20の脂肪族基、芳香族 基から選ばれる炭化水素基、ニトロ基からなる群から選 ばれ、p、qはp+q=O~8の整数、Y1は単結合、 エーテル基、チオエーテル基、アルキレン基、アルキリ デン基、シクロアルキレン基、ハロ置換アルキレン基、 ハロ置換アルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カ ルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド 基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、 ジアルキルシラン基、フルオレン基からなる群から選ば れる。樹脂組成物中にR2あるいはY1の異なる2価フェ ノール残基を2種以上含んでもよい。]

(1)

し、流動性を示すようになり熱と圧力で望みの形に成形 することができる樹脂である。本発明においては、その 化学構造としては特に制限はないが、以下の特徴を具備 するものを選択的に用いることにより、本発明の効果が 奏される。

【〇〇10】すなわち、本発明に用いる熱可塑性透明樹 脂の屈折率として、1.59以上の樹脂を用いる点であ る。好ましくは1.65以上である。眼鏡用レンズに用

30

5

いる場合には、1.59未満では明らかなコバ厚低減およびレンズ重量低減効果が認められず適当でない。なお、本発明に言う屈折率とは d線(波長587.6 nm)に求めた値を言う。

【0011】加えて、本発明に用いる熱可塑性透明樹脂のアッペ数としては28以上の樹脂を用いる点である。好ましくは35以上である。アッペ数が28未満では色収差が不十分でありレンズ用に用いる際に問題となる。なお、アッペ数は光の分散の度合いを表す指標であり、アッペ数 (ν d) = (nd-1) ν (nf-nc) (ここで、nd:d線屈折率(波長587.6nm)、nf:f線屈折率(波長656.3nm)、nc:c線屈折率(波長486.1nm)。)の式で表される。【0012】さらに、本発明に用いる熱可塑性透明樹脂のガラス転移温度として、100℃以上の樹脂を用いる

のガラス転移温度として、100℃以上の樹脂を用いる点である。好ましくは130℃以上である。100℃未満では耐熱性およびハードコート性を有する被膜の被膜形成、反射防止性付与などの後加工適性に問題が生じる。

【0013】また、本発明に用いる熱可塑性透明樹脂の 20 全光線透過率は、60%以上が好ましく、より好ましく は80%以上である。

【 O O 1 4】このように本発明に用いる熱可塑性透明樹脂は、前記の選択基準にて選択すれば良いのであるが、かかる特性を満足する熱可塑性透明樹脂として、本発明においては、好ましく5価のリン原子を有する構造、中でもホスホン酸構造をポリマーの主鎖に導入することによって、容易に前記の特徴を具備する熱可塑性透明樹脂を得ることができる。

【 O O 1 5 】このようなリン原子を含有する熱可塑性透明樹脂としては、次のようなポリマーが挙げられ、好ましく用いられる。すなわち、カーボネート残基、下記一般式 (I) で示されるホスホン酸残基および下記一般式 (II) で示される2 価フェノール残基からなり、ホスホン酸残基とカーボネート残基のモル分率が式 (1) を満

[式(1)中、(a)はホスホン酸残基のモル数、

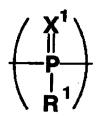
(b) はカーボネート残基のモル数を示す。〕前記一般式(I) で表される化合物のリン原子上の置換基尺¹の具体例としては、フェニル、ハロ置換フェニ 40ル、メトキシフェニル、エトキシフェニル、エチル、イソプロピル、シクロヘキシル、ビニル、アリル、ベンジル、アミノアルキル、ヒドロキシアルキル、ハロ置換アルキル、アルキルサルファイド基等が挙げられる。またこれら一般式(I) で表されるホスホン酸残基を構成するホスホン酸単位を具体的に例示すると、メチルホスホン酸、エチルホスホン酸、nープロピルホスホン酸、イソプロピルホスホン酸、nーブチルホスホン酸、イソブチルホスホン酸、・カーブチルホスホン酸、・カーペンチルホスホン酸、・オペンチルホスホン酸、シクロヘキシル 50

b

足する熱可塑性透明樹脂である。

一般式 (I)

【化5】



【0017】一般式 (II)

[0018]

【化6】

$$\begin{pmatrix}
(R^2)p & (R^2)q \\
- & - & - \\
0
\end{pmatrix}$$

【0019】[一般式(I)中、R¹は有機基、X¹は酸素、硫黄あるいはセレンを表し、熱可塑性透明樹脂中にR¹あるいはX¹の異なるホスホン酸残基を2種以上含んでもよい。一般式(II)中、R²は各々独立に水素原子、ハロゲン原子、炭素数1~20の脂肪族基、芳香族基から選ばれる炭化水素基、ニトロ基からなる群から選ばれ、p、qはp+q=0~8の整数、Y¹は単結合、エーテル基、チオエーテル基、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキレン基、アルキレン基、アルキリデン基、シクロアルキリデン基、フェニルアルキリデン基、カルボニル基、スルホン基、脂肪族ホスフィンオキシド基、芳香族ホスフィンオキシド基、アルキルシラン基、ジアルキルシラン基、フルオレン基からなる群から選ばれる。樹脂組成物中にR²あるいはY¹の異なる2価フェノール残基を2種以上含んでもよい。]

 $1 > (a) / {(a) + (b)} \ge 0.5$ (1)

3, 4ージブロモブチルホスホン酸、3ークロロー1~

()

8

メチルプロピルホスホン酸、2、3-ジクロロ-1-メ チルプロピルホスホン酸、3-ブロモー1メチルプロピ ルホスホン酸、2、3ージブロモー1ーメチルホスホン 酸、1-クロロメチルプロピルホスホン酸、1-クロロ --1-クロロメチルプロピルホスホン酸、1-ブロモ メチルプロピルホスホン酸、1-ブロモー1-ブロモメ チルプロピルホスホン酸、5-クロロペンチルホスホン 酸、4、5-ジクロロペンチルホスホン酸、5-ブロモ ペンチルホスホン酸、4、5-ジブロモペンチルホスホ ン酸、1-ヒドロキシメチルホスホン酸、2-ヒドロキ 10 シエチルホスホン酸、3ーヒドロキシプロピルホスホン 酸、4-ヒドロキシブチルホスホン酸、5-ヒドロキシ ペンチルホスホン酸、1-アミノメチルホスホン酸、2 ーアミノエチルホスホン酸、3-アミノプロピルホスホ ン酸、4ーアミノブチルホスホン酸、5ーアミノペンチ ルホスホン酸、メチルチオメチルホスホン酸、メチルチ オエチルホスホン酸、メチルチオプロピルホスホン酸、 メチルチオブチルホスホン酸、エチルチオメチルホスホ ン酸、エチルチオエチルホスホン酸、エチルチオプロピ ルホスホン酸、プロピルチオメチルホスホン酸、プロピ 20 ルチオエチルホスホン酸、ブチルチオメチルホスホン 酸、フェニルホスホン酸、4-クロロフェニルホスホン 酸、3,4-ジクロロフェニルホスホン酸、3,5-ジ クロロフェニルホスホン酸、4-ブロモフェニルホスホ ン酸、3, 4ーブロモフェニルホスホン酸、3, 5ーブ ロモフェニルホスホン酸、4ーメトキシフェニルホスホ ン酸、3, 4ージメトキシフェニルホスホン酸、1ーナ フチルホスホン酸、2ーナフチルホスホン酸、5,6, 7,8ーテトラヒドロー2ーナフチルホスホン酸、5, 6, 7, 8ーテトラヒドロー1ーナフチルホスホン酸、 ベンジルホスホン酸、4ーブロモフェニルメチルホスホ ン酸、3、4ージブロモフェニルメチルホスホン酸、 3, 5-ジブロモフェニルメチルホスホン酸、2-フェ ニルエチルホスホン酸、2- (4-ブロモフェニル) エ チルホスホン酸、2-(3,4-ジブロモフェニル)エ チルホスホン酸、2-(3,5-ジブロモフェニル)エ チルホスホン酸、3ーフェニルプロピルホスホン酸、3 - (4-ブロモフェニル)プロピルホスホン酸、3-(3, 4-ジブロモフェニル)プロピルホスホン酸、3 - (3,5-ジブロモフェニル)プロピルホスホン酸、 4-フェニルブチルホスホン酸、4-(4-ブロモフェ ニル) ブチルホスホン酸、4-(3, 4-ジブロモフェ ニル) ブチルホスホン酸、4-(3,5-ジブロモフェ ニル) ブチルホスホン酸、2-ピリジルホスホン酸、3 ーピリジルホスホン酸、4-ピリジルホスホン酸、1-ピロリジノメチルホスホン酸、1-ピロリジノエチルホ スホン酸、1-ピロリジノプロピルホスホン酸、1-ピ ロリジノブチルホスホン酸、ピロールー1ーホスホン 酸、ピロールー2ーホスホン酸、ピロールー3ーホスホ

ン酸、チオフェンー2ーホスホン酸、チオフェンー3-50

ホスホン酸、ジチアン-2-ホスホン酸、トリチアン-2-ホスホン酸、フラン-2-ホスホン酸、フラン-3 ーホスホン酸、ビニルホスホン酸、アリルホスホン酸な どが挙げられ、またこれらのリン原子に2重結合で結合 している酸素原子が硫黄原子に置換されたチオホスホン 酸も同様に挙げられる。これらは1種類でも、複数種併 用することもできる。また、これらホスホン酸はその酸 塩化物、エステル、アミドなどのホスホン酸誘導体であ ってもよい。

【0020】またこれらホスホン酸残基については、そ れぞれ対応する3価のリン官能基であるホスホナイト残 基に一部置き換えてもよい。これにより樹脂の耐酸化性 を付与することができるが、光学特性等の特性安定性を 考慮すると、その置換比率は50%以下が好ましく、よ り好ましくは25%以下、さらに好ましくは10%以下

【OO21】また、一般式(II)で表される2価フェノ 一ル残基を構成する2価フェノールを具体的に例示する と、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)メタン、 1. 1ービス(4ーヒドロキシフェニル)エタン、1. **1ービス(4ーメチルー2ーヒドロキシフェニル)メタ** ン、1、1ービス(3、5ージメチルー4ーヒドロキシ フェニル) メタン、2、2ービス(4ーヒドロキシフェ ニル)-4-メチルペンタン、1、1-ビス(4-ヒド ロキシフェニル)シクロヘキサン、1、1ービス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘプタン、1,1-ビス (4-ヒドロキシフェニル)、シクロオクタン、1、1-ビス(4 ーヒドロキシフェニル)シクロデカン、1、1 ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロドデカン、 2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパン、 2. 2-ビス(3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) プロパン、2、2ービス(3、5ージメチルー4ーヒド ロキシフェニル) プロパン、1, 1-ビス(4-ヒドロ キシフェニル) -1-フェニルエタン、1、1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) -2-エチルヘキサン、 2, 2-ビス(3-フェニルー4-ヒドロキシフェニ ル)プロパン、1、1ービス(3ーメチルー4ーヒドロ キシフェニル)メタン、4、4'ーピフェノール、2、 2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ブタン、1、1-ビス(4ーヒドロキシフェニル)-2-メチルプロパ ン、1,1ービス(4ーヒドロキシフェニル)-1-フ ェニルメタン、2、2ービス(4ーヒドロキシフェニ ル) オクタン、1、1-ビス(3-メチル-4-ヒドロ キシフェニル)シクロヘキサン、2,2ービス(3ーア リルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、2,2ービ ス(3-イソプロピル-4-ヒドロキシフェニル)プロ パン、2、2ービス(3ーtertーブチルー4ーヒド ロキシフェニル) プロパン、2, 2-ビス(3-sec ブチルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、ビスフェ ノールフローレン、1、1ービス(2ーメチルー4ーヒ

ドロキシー5ーtertーブチルフェニル)ー2ーメチ ルプロパン、4、4'ー〔1、4ーフェニレンービス (2-プロピリデン)〕 ービス(2-メチルフェノー ル)、1、1ービス(3ーフェニルー4ーヒドロキシフ ェニル) シクロヘキサン、4、4'ージヒドロキシフェ ニルエーテル、1、1ービス(2ーヒドロキシフェニ ル) メタン、2、4'ーメチレンピスフェノール、1、 1ービス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)メタ ン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)プロパ ン、1、1-ビス(2-ヒドロキシー5-メチルフェニ 10 ル) エタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル) -3-メチルーブタン、1、1-ビス(2-ヒドロキシ -3、5-ジメチルフェニル)メタン、1、1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) シクロペンタン、1、1-ビス (3-メチル-4-ヒドロキシフェニル) シクロペ ンタン、3、3ービス(4ーヒドロキシフェニル)ペン タン、3、3ーピス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェ ニル)ペンタン、3、3ービス(3、5ージメチルー4 ーヒドロキシフェニル)ペンタン、2,2ービス(2-ヒドロキシー3、5ージメチルフェニル)プロパン、 2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ノナン、1, 1-ビス(3-メチルー4-ヒドロキシフェニル)-1 ーフェニルエタン、1、1ービス(3、5ージメチルー 4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、2,2-ビ ス(4-ヒドロキシフェニル)デカン、1、1-ビス (4-ヒドロキシフェニル) デカン、1, 1-ビス(2 ーヒドロキシー3ーtert-ブチルー5-メチルフェ ニル) メタン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニ ル) ジフェニルメタン、テルペンジフェノール、1、1 ービス(3-tertーブチルー4-ヒドロキシフェニ 30 ル)シクロヘキサン、1、1-ビス(2-メチルー4-ヒドロキシー5ーtertーブチルフェニル)ー2ーメ チルプロパン、2、2ービス(3ーシクロヘキシルー4 ーヒドロキシフェニル)プロパン、1、1ービス(3、 5-ジtertーブチルー4-ヒドロキシフェニル) メ タン、1, 1-ビス(3, 5-ジsecブチルー4-ヒ ドロキシフェニル)メタン、1、1ービス(3ーシクロ ヘキシル-4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、 1, 1-ビス(2-ヒドロキシー3, 5-ジtert-ブチルフェニル)エタン、1,1ービス(3ーノニルー 4-ヒドロキシフェニル)メタン、2,2ービス(3, 5-ジtert-ブチルー4-ヒドロキシフェニル)プ ロパン、1、1ービス(2ーヒドロキシー3、5ージャ ertーブチルー6ーメチルフェニル)メタン、1, 1 ービス(3-フェニルー4ーヒドロキシフェニル)-1 ーフェニルエタン、4、4ービス(4ーヒドロキシフェ ニル)ペンタン酸、ビス(4-ヒドロキシフェニル)酢 酸ブチルエステル、1、1-ビス(3-フルオロー4-ヒドロキシフェニル)メタン、1、1ービス(2ーヒド ロキシー5-フルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス 50

10 (4-ヒドロキシフェニル) -1, 1, 1, 3, 3, 3 ーヘキサフルオロプロパン、2、2ービス(3ーフルオ ロー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、1、1ービス (3-フルオロー4-ヒドロキシフェニル) -1-フェ ニルメタン、1、1ービス(3ーフルオロー4ーヒドロ キシフェニル) -1- (p-フルオロフェニル) メタ ン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)-1-(p-フルオロフェニル) メタン、2, 2-ビス(3-クロロー4ーヒドロキシー5ーメチルフェニル)プロパ ン、2、2ービス(3、5ージクロロー4ーヒドロキシ フェニル)プロパン、2,2-ビス(3-クロロー4-ヒドロキシフェニル) プロパン、1、1ービス(3,5 ージブロモー4ーヒドロキシフェニル)メタン、2,2 ービス(3、5ージブロモー4ーヒドロキシフェニル) プロパン、2、2ービス(3ーニトロー4ーヒドロキシ フェニル) プロパン、3, 3'ージメチルー4, 4'ー ビフェノール、3、3'、5、5'ーテトラメチルー 4, 4'ーピフェノール、3, 3', 5, 5'ーテトラ tertーブチルー4, 4'ービフェノール、ビス(4 ーヒドロキシフェニル)ケトン、3,3'ージフルオロ -4, 4'ーピフェノール、3, 3', 5, 5'ーテト ラフルオロー4、4'ーピフェノール、ピス(4ーヒド ロキシフェニル) ジメチルシラン、ビス (4ーヒドロキ シフェニル)スルホン、ビス(3-メチル-4-ヒドロ キシフェニル)スルホン、ビス(3,5ージメチルー4 ーヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(3,5ージブ ロモー4ーヒドロキシフェニル)スルホン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス(3-メチル -4-ヒドロキシフェニル)エーテル、ビス(3-メチ ルー4ーヒドロキシフェニル)チオエーテル、ビス (3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) エーテ ル、ビス(3、5ージメチルー4ーヒドロキシフェニ ル) チオエーテル、1、1ービス(2、3、5ートリメ チルー4ーヒドロキシフェニル) ー1ーフェニルメタ ン、2、2ーピス(4ーヒドロキシフェニル)ドデカ ン、2、2ービス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニ ル) ドデカン、2、2ービス(3、5ージメチルー4ー ヒドロキシフェニル) ドデカン、1, 1-ビス(3-t ertーブチルー4ーヒドロキシフェニル)ー1ーフェ ニルエタン、1, 1ービス (3, 5ージtertーブチ ルー4ーヒドロキシフェニル) -1-フェニルエタン、 1, 1ービス(2ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシク ロヘキシルフェニル) -2-メチルプロパン、1、1-ビス(2ーヒドロキシー3, 5ージtertーブチルフ ェニル) エタン、2, 2ービス(4ーヒドロキシフェニ ル)プロパン酸メチルエステル、2,2ービス(4ーヒ ドロキシフェニル)プロパン酸エチルエステル、イサチ

ンビスフェノール、イサチンビスクレゾール、2, 2',3,3',5,5'-ヘキサメチルー4,4'-

ビフェノール、ビス(2ーヒドロキシフェニル)メタ

フェニル) フルオレン、1, 1ービス(3, 5ージブロ 50 ニル) - 1ーメチル-エチル] ベンゼン、2, 4ービス

ン、2、4'ーメチレンビスフェノール、1、2ービス (4-ヒドロキシフェニル) エタン、2-(4-ヒドロ キシフェニル) -2-(2-ヒドロキシフェニル) プロ パン、ビス(2ーヒドロキシー3ーアリルフェニル)メ タン、1、1ービス(2ーヒドロキシー3、5ージメチ ルフェニル) - 2 - メチルプロパン、1、1 - ビス(2) ーヒドロキシー5ーtertーブチルフェニル)エタ ン、ビス(2ーヒドロキシー5ーフェニルフェニル)メ タン、1、1ービス(2ーメチルー4ーヒドロキシー5 ーtertーブチルフェニル)ブタン、ビス(2ーメチ ルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル)メ タン、2、2ービス(4ーヒドロキシフェニル)ペンタ デカン、2, 2ービス(3ーメチルー4ーヒドロキシフ ェニル)ペンタデカン、2、2ービス(3、5ージメチ ルー4ーヒドロキシフェニル)ペンタデカン、1、2ー ビス (3, 5ージtertーブチルー4ーヒドロキシフ ェニル) エタン、ビス (2ーヒドロキシー3, 5ージ t ertーブチルフェニル)メタン、2,2ービス(3-スチリルー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、1,1 ービス(4-ヒドロキシフェニル)-1-(p-ニトロ 20 フェニル) エタン、ビス(3,5-ジフルオロー4-ヒ ドロキシフェニル) メタン、ビス(3,5ージフルオロ ー4ーヒドロキシフェニル)ー1ーフェニルメタン、ビ ス(3,5-ジフルオロー4ーヒドロキシフェニル)ジ フェニルメタン、ビス(3ーフルオロー4ーヒドロキシ フェニル) ジフェニルメタン、2、2ービス(3ークロ ロー4ーヒドロキシフェニル)プロパン、3,3', 5, 5'ーテトラtertーブチルー2, 2'ービフェ ノール、2、2'ージアリルー4、4'ービフェノー ル、1、1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3、 3, 5ートリメチルーシクロヘキサン、1, 1ービス (4-ヒドロキシフェニル) -3, 3, 5, 5-テトラ メチルーシクロヘキサン、1、1ービス(4ーヒドロキ シフェニル) -3.3.4-トリメチルーシクロヘキサ ン、1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)-3、3 ージメチルー5ーエチルーシクロヘキサン、1,1ーピ ス(4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチ ルーシクロペンタン、1、1ービス(3、5ージメチル -4-ヒドロキシフェニル) -3,3,5ートリメチル ーシクロヘキサン、1、1ービス(3、5ージフェニル 40 -4-ヒドロキシフェニル)-3,3,5-トリメチル ーシクロヘキサン、1、1ービス(3ーメチルー4ーヒ ドロキシフェニル) -3, 3, 5-トリメチルーシクロ ヘキサン、1、1ービス(3ーフェニルー4ーヒドロキ シフェニル) -3, 3, 5-トリメチルーシクロヘキサ ン、1、1ービス(3、5ージクロロー4ーヒドロキシ フェニル) -3, 3, 5-トリメチルーシクロヘキサ ン、9、9-ビス(4-ヒドロキシフェニル)フルオレ ン、9、9ービス(3、5ージメチルー4ーヒドロキシ

12

【0022】このような2価フェノールは得られる熱可塑性透明樹脂の性能に応じて用いることができる。また、ジヒドロキシベンゼンを本発明の効果が損なわれない範囲で用いることができ、これらジヒドロキシベンゼンとしては、レゾルシノール、ハイドロキノン、1,2ージヒドロキシベンゼン等が挙げられ、これらは1種類でも、複数種併用することもできる。

【0023】また、本発明に用いられる熱可塑性透明樹 脂は必ずしも直鎖状である必要はなく、得られる熱可塑 性透明樹脂の性能に応じて多価フェノールを共重合する ことができる。このような多価フェノールを具体的に例 示すると、トリス(4ーヒドロキシフェニル)メタン、 4, 4'ー〔1ー〔4ー〔1ー(4ーヒドロキシフェニ ル) - 1 - メチルエチル〕フェニル〕エチリデン〕ビス フェノール、2、3、4、4'ーテトラヒドロキシベン ゾフェノン、4ー〔ビス(4ーヒドロキシフェニル)メ チル] -2-メトキシフェノール、トリス(3-メチル -4-ヒドロキシフェニル)メタン、4-[ビス(3-メチルー4ーヒドロキシフェニル)メチル]ー2ーメト キシフェノール、4ー〔ビス(3,5ージメチルー4ー ヒドロキシフェニル)メチル〕-2-メトキシフェノー ル、1、1、1ートリス(4ーヒドロキシフェニル)エ タン、1、1、1ートリス(3ーメチルー4ーヒドロキ シフェニル) エタン、1、1、1ートリス(3、5ージ 30 メチルー4ーヒドロキシフェニル) エタン、トリス (3 ーメチルー4ーヒドロキシフェニル) メタン、トリス (3, 5-ジメチルー4-ヒドロキシフェニル) メタ ン、2、6ービス〔(2ーヒドロキシー5ーメチルフェ ニル) メチル] ー4ーメチルフェノール、4ー〔ビス (3, 5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル)メチ ル〕-1,2-ジヒドロキシベンゼン、2-〔ビス(2 ーメチルー4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニ ル)メチル〕-フェノール、4-〔ビス(2-メチルー 4ーヒドロキシー5ーシクロヘキシルフェニル)メチ ル] -1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4-メチルフェ ニルー1、2、3ートリヒドロキシベンゼン、4ー [(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,2,3-トリヒドロキシベンゼン、4-[1-(4-ヒドロキシ フェニル) - 1 - メチルーエチル] - 1, 3 - ジヒドロ キシベンゼン、4-〔(3,5-ジメチル-4-ヒドロ キシフェニル)メチル]-1,2,3-トリヒドロキシ ペンゼン、1、4ービス〔1ービス(3、4ージヒドロ キシフェニル)-1-メチル-エチル]ペンゼン、1. 4ービス〔1ービス(2、3、4ートリヒドロキシフェ。

[(4-ヒドロキシフェニル)メチル]-1,3-ジヒ ドロキシベンゼン、2-〔ビス(3-メチル-4-ヒド ロキシフェイル) メチル] フェノール、4-[ビス(3 ーメチルー4ーヒドロキシフェイル)メチル〕フェノー ル、2-〔ビス(2-メチル-4-ヒドロキシフェイ ル) メチル] フェノール、4ー〔ビス(3ーメチルー4 ーヒドロキシフェニル)メチル〕-1,2-ジヒドロキ シベンゼン、4-〔ビス(4-ヒドロキシフェニル)メ チル] -2-エトキシフェノール、2-〔ビス(2, 3 ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル) フェノ ール、4-〔ビス(3、5-ジメチル-4-ヒドロキシ フェニル) メチル] フェノール、3ー〔ビス(3,5ー ジメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] フェノー ル、2-〔ビス(2-ヒドロキシ-3、6-ジメチルフ ェニル)メチル]フェノール、4ー〔ビス(2ーヒドロ キシー3, 6ージメチルフェニル)メチル]フェノー ル、4-〔ビス(3、5-ジメチル-4-ヒドロキシフ ェニル)メチル]ー2ーメトキシフェノール、3,6ー 〔ビス(3、5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル] -1, 2-ジヒドロキシベンゼン、4, 6-〔ビス(3,5ージメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル〕-1、2、3-トリヒドロキシベンゼン、2-〔ビス(2、3、6ートリメチルー4ーヒドロキシフェ ニル) メチル) フェノール、2-〔ビス(2、3、5-トリメチルー4ーヒドロキシフェニル) メチル〕フェノ ール、3-〔ビス(2,3,5-トリメチルー4-ヒド ロキシフェニル) メチル] フェノール、4ー〔ビス (2, 3, 5-トリメチルー4-ヒドロキシフェニル) メチル〕フェノール、4ー〔ビス(2、3、5ートリメ チルー4ーヒドロキシフェニル) メチル〕 - 1、2 - ジ 30 ヒドロキシベンゼン、3-〔ビス(2-メチル-4-ヒ ドロキシー5-シクロヘキシルフェニル) メチル] フェ ノール、4ー〔ビス(2ーメチルー4ーヒドロキシー5 ーシクロヘキシルフェニル) メチル] フェノール、4ー 〔ビス(2-メチルー4-ヒドロキシー5-シクロヘキ シルフェニル) メチル] ー2ーメトキシフェノール、 2, 4, 6- [トリス (4-ヒドロキシフェニルメチ ル) -1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 1, 2, 2 ーテトラ(3-メチルー4-ヒドロキシフェニル)エタ ン、1、1、2、2ーテトラ(3、5ージメチルー4ー 40 ヒドロキシフェニル) エタン、1、4ー〔〔ビス(4ー ヒドロキシフェニル)メチル〕〕ベンゼン、1,4-ジ 〔ビス(3ーメチルー4ーヒドロキシフェニル)メチ ル〕ペンゼン、1、4ージ〔ビス(3、5ージメチルー 4ーヒドロキシフェニル)メチル]ベンゼン、4ー [1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エチル]ア ニリン、(2, 4ージヒドロキシフェニル)(4ーヒド ロキシフェニル)ケトン、2-〔ビス(4-ヒドロキシ フェニル) メチル] フェノール、1、3、3ートリ(4

14

1種類でも、複数種併用することもできる。

【0024】また、本発明に用いられる熱可塑性透明樹脂には、本発明の目的を損なわない範囲で、他の成分を共重合せしめたり、他の高分子をブレンドしたりすることができる。このような成分の例としては、共重合可能なモノマーとしては、(メタ)アクリル酸エステルモノマー、芳香族ビニルモノマー、脂環族ビニルモノマー、方で環ビニルモノマーなどが挙げられ、ブレンド可能な高分子の例としては、前述のモノマーなどから得られる高分子などが挙げられる。特に、本発明の実施態様には非晶性の高分子が透明性の点で有用である。また、その特性を損なわない範囲で、ヒンダードフェノール系、ヒンダードアミン系、チオエーテル系、リン燐系の各種抗酸化剤を添加することができる。

【0025】本発明に用いられる好ましい態様である熱 可塑性透明樹脂の製造方法としては、酸ハライドと2価 のフェノールを有機溶剤中で反応させる溶液重合法 (A. Conix, Ind. Eng. Chem., 51, 147 (1959)、特公昭 3 7 -5599号公報)、酸ハライドと2価のフェノールを 20 塩化マグネシウム等の触媒存在下で加熱する溶融重合 法、2価の酸と2価のフェノールをジアリルカーボネー トの存在下で加熱する溶融重合法(特公昭38-262 99号公報)、水と相溶しない有機溶剤に溶解せしめた 2価の酸ハライドとアルカリ水溶液に溶解せしめた2価 のフェノールとを混合する界面重合法(W. M. Eareckso n, J. Poly. Sci., XL, 399 (1959)、特公昭40-195 9号公報) 等が挙げられるが、特に溶液重合法が好適に 採用される。溶液重合法について一例を説明すると、ホ スホン酸残基の前駆体分子であるホスホン酸誘導体と、 2価フェノールをトリエチルアミンなどの塩基存在下混 合して反応させ、続いてカーボネート残基の前駆体分 子、たとえばトリホスゲンなどを添加して縮合重合する ことによって本発明の樹脂を得ることができる。このと き、ホスホン酸誘導体とトリホスゲンを同時に添加し反 応させるのではなく、トリホスゲンをホスホン酸誘導体 添加後に添加することによって、より高分子量体を得る ことができる。ホスホン酸誘導体あるいはカーボネート 誘導体としてはそれらのハロゲン化物、酸無水物、エス テル等が用いられるが特に限定されない。

【 O O 2 6 】本発明に用いられる好ましい態様である熱可塑性透明樹脂の分子量を調節する方法としては、重合時に一官能の物質を添加して行うことができる。ここで言う分子量調節剤として用いられる一官能物質としては、フェノール、クレゾール、pーtertーブチルフェノール等の一価フェノール類、安息香酸クロライド、メタンスルホニルクロライド、フェニルクロロホルメート等の一価酸クロライド類が挙げられる。

ロキシフェニル)ケトン、2-〔ビス(4-ヒドロキシ 【0027】本発明のプラスチック成形体は、前述の熱フェニル)メチル〕フェノール、1、3、3-トリ(4 可塑性透明樹脂の少なくとも一面にハードコート性を有ーヒドロキシフェニル)ブタン等が挙げられ、これらは 50 する被膜を設けてなる。ハードコート性とは、プラスチ

ック成形体の表面硬度を補い、耐すり傷性を向上せしめ るべくプラスチック成形体よりも高硬度な被膜を付与す ることを言う。本発明のハードコート性を有する被膜に は有機物ポリマーが含有される。使用可能な有機物ポリ マーの具体例としては、ポリビニルアルコール、セルロ 一ス類、メラミン樹脂、エポキシ樹脂、ポリシロキサン 樹脂、アクリル樹脂、ウレタン樹脂、ポリカーボネート 系樹脂などが挙げられる。また、これらの有機物ポリマ 一成分はそれぞれ単独での使用あるいは2種以上を併用 することが可能であり、さらに有機物ポリマーには各種 硬化剤、架橋剤などを用いて三次元架橋することも可能 である。特に耐すり傷性が重要な用途には、硬化可能な 被膜であることが好ましく、例えばアクリル樹脂、ポリ シロキサン樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、メラミ ン樹脂などの単独系ないしは複合系が好ましく用いられ る。本発明のハードコート性を有する被膜の硬化法は、 特に限定されないが加熱乾燥、紫外線照射、電子線照射

などの公知の方法が適用可能である。また、これらの方 法を併用することも可能である。中でも耐すり傷性、耐 熱性、耐薬品性、光学特性などの諸特性を考慮した場合 では、ポリシロキサン樹脂を用いることが好ましくより 好ましくは、下記一般式(111)で示される有機ケイ素 化合物ないしはその加水分解物および下記一般式(IV) で表される有機ケイ素化合物およびその加水分解物から なる群から選ばれる少なくても1種の有機ケイ素化合物 および/またはその加水分解物が用いられる。

16

【0028】一般式(111) [0029] 【化7】

R3 R4 c S | Z1 3-c

【0030】一般式 (IV) [0031] 【化8】

 $Z_{3-d}^2 - S_{i} - Y_{i}^2 - S_{i} - Z_{3-a}^3$

30

【0032】(ここで、R³、R⁴、R⁵、R⁶は炭素数1 ~10の有機基である。Z1、Z2、Z3は加水分解性基 であり、c、d、eはOまたは1である。Y²は炭素数 2~40の有機基である。)。

【0033】まず、一般式(111)で表される有機ケイ 素化合物ないしはその加水分解物について説明する。一 般式(III)で表される式中、R3およびR4は、炭素数 1~10の有機基であるが、その具体例としてはメチル 基、エチル基、フェニル基、ビニル基などの炭化水素 基、クロロプロピル基、3、3、3ートリフロロプロピ ル基などのハロゲン化炭化水素基、アーグリシドキシプ ロピル基、βー(3,4-エポキシシクロヘキシル)エ チル基などのエポキシ基含有有機基、γーメタクリロキ シプロピル基、γーアクリロキシプロピル基などの(メ タ) アクリル基含有有機基、その他としてメルカプト 基、シアノ基、アミノ基などの各種置換基を有する有機 基などが挙げられる。R3とR4は、同種であっても異種 40 であってもよい。またZ1は加水分解可能な官能基、い いかえるならば加水分解反応によってシラノール基を生 成するものであれば特に限定されないが、その具体例と しては、メトキシ基、エトキシ基、メトキシエトキシ基 などのアルコキシ基、アセトキシ基などのアシルオキシ 基、クロロ基、ブロモ基などのハロゲン基、フェノキシ 基などのアリーロキシ基などが挙げられる。さらにcは Oまたは1であるが、cが1の場合にはR3またはR4の 少なくとも一つがエポキシ基含有有機基や(メタ)アク リロキシ基含有有機基などの反応性基であることが耐す 50 シシラン、αーグリシドキシプロピルトリエトキシシラ

り傷性向上の観点から好ましい。これらの有機ケイ素化 合物の具体的な代表例としては、メチルトリメトキシシ ラン、メチルトリエトキシシラン、メチルトリメトキシ エトキシシラン、メチルトリアセトキシシラン、メチル トリプロポキシシラン、メチルトリブトキシシラン、エ チルトリメトキシシラン、エチルトリエトキシシラン、 ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラ ン、ビニルトリアセトキシシラン、ビニルトリメトキシ エトキシシラン、フェニルトリメトキシシラン、フェニ ルトリエトキシシラン、フェニルトリアセトキシシラ ン、アークロロプロピルトリメトキシシラン、アークロ ロプロピルトリエトキシシラン、アークロロプロピルト リアセトキシシラン、アーメタクリルオキシプロピルト リメトキシシラン、アーアミノプロピルトリメトキシシ ラン、アーアミノプロピルトリエトキシシラン、アーメ ルカプトプロピルトリメトキシシラン、アーメルカプト プロピルトリエトキシシラン、N-B-(アミノエチ ル) - γ - アミノプロピルトリメトキシシラン、β - シ アノエチルトリエトキシシラン、メチルトリフェノキシ シラン、クロロメチルトリメトキシシラン、クロロメチ ルトリエトキシシラン、グリシドキシメチルトリメトキ シシラン、グリシドキシメチルトリエトキシシラン、α **ーグリシドキシエチルトリメトキシシラン、αーグリシ** ドキシエチルトリエトキシシラン、βーグリシドキシエ チルトリメトキシシラン、βーグリシドキシェチルトリ エトキシシラン、αーグリシドキシプロピルトリメトキ

ン、β - グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、β – グリシドキシプロピルトリエトキシシラン、γーグリ シドキシプロピルトリメトキシシラン、ァーグリシドキ シプロピルトリエトキシシラン、ァーグリシドキシプロ ピルトリプロポキシシラン、アーグリシドキシプロピル トリブトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリメ トキシエトキシシラン、アーグリシドキシプロピルトリ フェノキシシラン、αーグリシドキシブチルトリメトキ シシラン、αーグリシドキシブチルトリエトキシシラ ン、 β - グリシドキシブチルトリメトキシシラン、 β - 10 グリシドキシブチルトリエトキシシラン、アーグリシド キシブチルトリメトキシシラン、アーグリシドキシブチ **ルトリエトキシシラン、δーグリシドキシブチルトリメ** トキシシラン、δーグリシドキシブチルトリエトキシシ ラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)メチルトリ メトキシシラン、(3,4-エポキシシクロヘキシル)・ メチルトリエトキシシラン、β-(3,4-エポキシシ クロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、β - (3)4-エポキシシクロヘキシル) エチルトリエトキシシラ リプロポキシシラン、β-(3,4-エポキシシクロへ) キシル) エチルトリブトキシシラン、β-(3, 4-エ ポキシシクロヘキシル) エチルトリメトキシエトキシシ ラン、β-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) エチル トリメトキシエトキシシラン、β-(3,4-エポキシ シクロヘキシル)エチルトリフェノキシシラン、アー (3, 4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリメト キシシラン、アー(3,4-エポキシシクロヘキシル) プロピルトリエトキシシラン、δー(3,4-エポキシ シクロヘキシル) ブチルトリメトキシシラン、δー (3, 4-エポキシシクロヘキシル) ブチルトリエトキ シシランなどのトリアルコキシシラン、トリアシルオキ シシラン、またはトリフェノキシシラン類またはその加 水分解物およびジメチルジメトキシシラン、フェニルメ チルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、フ ェニルメチルジエトキシシラン、アークロロプロピルメ チルジメトキシシラン、γ-クロロプロピルメチルジェ トキシシラン、ジメチルジアセトキシシラン、アーメタ クリルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、アーメ タクリルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、アー メルカプトプロピルメチルジメトキシシラン、アーメル カプトプロピルメチルジエトキシシラン、アーアミノプ ロピルメチルジメトキシシラン、アーアミノプロピルメ

チルジェトキシシラン、メチルビニルジメトキシシラ

18

ン、メチルビニルジェトキシシラン、グリシドキシメチ ルメチルジメトキシシラン、グリシドキシメチルメチル ジェトキシシラン、αーグリシドキシェチルメチルジメ トキシシラン、αーグリシドキシエチルメチルジエトキ シシラン、β-グリシドキシエチルメチルジメトキシシ ラン、B-グリシドキシエチルメチルジエトキシシラ ン、αーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラ ン、α-グリシドキシプロピルメチルジエトキシシラ ン、β-グリシドキシプロピルメチルジメトキシシラ ン、β-グリシドキシプロピルメチルジェトキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルメチルジメトキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルメチルジェトキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルメチルジプロポキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルメチルジブトキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルメチルメトキシエトキシ シラン、アーグリシドキシプロピルメチルジフェノキシ シラン、アーグリシドキシプロピルメチルジアセトキシ シラン、アーグリシドキシプロピルエチルジメトキシシ ラン、アーグリシドキシプロピルエチルジエトキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルビニルジメトキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルビニルジエトキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルフェニルジメトキシシラ ン、アーグリシドキシプロピルフェニルジエトキシシラ ン、などのジアルコキシシラン、ジフェノキシシランま たはジアシルオキシシラン類またはその加水分解物がそ の例である。

【OO34】次に使用可能なもう一つの一般式(IV)で 表される有機ケイ素化合物ないしはその加水分解物につ いて説明する。一般式(IV)においてR5、R6として は、前記一般式(III)と同様の例を挙げることができ る。また、Z²、Z³としてはZ¹と同様の例を挙げるこ とができ、d、eはOまたは1である。また、Y2は炭 素数2~40である有機基である。すなわち、Y2は二 つのSi原子とSi-C結合にて分子内に含まれる官能 基であり、該官能基中には酸素原子、窒素原子などの炭 素、水素以外の異原子が含まれていても何ら問題はな い。さらには、炭素数2~40の範囲内において、有機 基としては鎖状であっても良く、また酸素原子などがエ ポキシ環などとして存在していても何ら問題はないばか りか、硬化時に官能基として寄与する点からは好ましい ものである。

【0035】その具体例としては、

[0036]

【化9】

30

(ただし、bは1~4の整数である。)

30

【0037】などが挙げられる。

【0038】以上の一般式(III)または(IV)で表さ れる有機ケイ素化合物として、特に染色性付与の目的に はエポキシ基、グリシドキシ基を含む有機ケイ素化合物 の使用が好適である。また低屈折率化をはかるために は、フルオロアルキル基、メチル基などを含む有機ケイ 素化合物の使用が好ましい。さらに高屈折率化をはかる ためには、フェニル基、スチリル基などを含む有機ケイ 素化合物の使用が好ましい。さらには硬化速度、加水分 解の容易さなどの点からZ1、Z2、Z3としては、炭素 数1~4のアルコキシ基またはアルコキシアルコキシ基 が好ましく用いられる。これらの有機ケイ素化合物の中 で硬化温度を下げ、硬化をより進行させるためには加水 分解物が好ましい。加水分解は純水または塩酸、酢酸あ るいは硫酸などの酸性水溶液を配合し撹拌することによ って製造される。また、純水あるいは酸性水溶液の配合 量を調節することによって加水分解の度合いをコントロ ールすることも容易に可能である。加水分解に際して は、一般式 (III) または (IV) の Z¹、 Z² および Z³ と 等モル以上、3倍モル以下の純水または酸性水溶液の配 合が硬化促進の点で好ましい。加水分解に際しては、ア ルコールなどが生成してくるため無溶媒で加水分解する

ことが可能であるが、加水分解をさらに均一に行う目的 で有機ケイ素化合物と溶媒を混合した後に加水分解を行 うことも可能である。また目的に応じて加水分解後のア ルコールなどを加熱および/または減圧下で適当量除去 して使用することも可能であるし、その後に適当な溶媒 を配合することも可能である。これらの溶媒としてはア ルコール、エステル、エーテル、ケトン、ハロゲン化炭 化水素あるいはトルエン、キシレンなどの芳香族炭化水 素、N、Nージメチルホルムアミドなどの溶媒が挙げら れる。これらの溶媒は、必要に応じて2種以上の混合溶 媒として使用することも可能である。また目的に応じて 加水分解反応を促進し、さらに予備縮合などの反応を進 めるために室温以上に加熱することも可能であるし、予 備縮合を抑えるために加水分解温度を室温以下に下げて 行うことも可能である。さらにハードコート性を有する 被膜の耐すり傷性向上、屈折率のコントロール、耐熱性 向上などの目的に好ましく使用される構成成分として微 粒子状無機物がある。かかる微粒子状無機物とは塗膜状 態で好ましくは透明性を損なわないものであり、その目 的を達成するものであれば特に限定されないが作業性、 透明性付与の点から特に好ましい例としてはコロイド状 に分散したゾルが挙げられる。具体的な代表例として

は、フッ化マグネシウムゾル、シリカゾル、酸化チタン ゾル、酸化セリウムゾル、ジルコニアゾル、酸化アンチ モンゾル、アルミナゾルなどが挙げられる。微粒子状無 機物の配合量は特に限定されないが、配合効果をより顕 著に表すためにはハードコート性を有する被膜中に5重 量%以上、80重量%以下含まれることが好ましい。す なわち、5重量%未満では明らかな配合効果が認められ ず、80重量%以上では被膜にクラックが発生するなど の傾向がある。微粒子状無機物の粒子径としては、平均 粒子径1~200nmのものが通常は用いられるが、好 10 ましくは5~100nmのものが使用される。平均粒子 径が200nmを越えるものは、被膜の透明性を低下さ せ濁りの大きなものとなり厚膜化が困難となる。また1 n m未満のものは分散状態の安定性が悪く再現性が乏し いものとなる。さらに微粒子状無機物の分散性を向上さ せるために各種の界面活性剤やアミンを配合しても何ら 問題はない。さらには2種以上の微粒子状無機物を併用 して用いることも何ら問題はない。これらのハードコー ト性を有する被膜を形成せしめるためのコーティング組 成物中には、塗布時におけるフローを向上させる目的で 20 各種の界面活性剤を使用することも可能であり、特にジ メチルポリシロキサンとアルキレンオキシドとのブロッ クまたはグラフト共軍合体、さらにはフッ素系界面活性 剤などが有効である。さらに耐候性、耐光性を向上させ る目的で紫外線吸収剤、また耐熱劣化向上法として酸化 防止剤を配合することも可能である。さらにこれらのコ ーティング組成物中には、被膜性能、透明性などを大幅 に低下させない範囲で微粒子状無機物以外の無機化合物 なども配合することができる。これらの配合物の併用に よってプラスチック成形体との密着性、耐薬品性、耐す り傷性、耐久性、染色性などの諸特性を向上させること ができる。前記の配合可能な無機材料としては下記の一 般式(V)で表わされる金属アルコキシド、キレート化 合物および/またはその加水分解物が挙げられる。

【0039】一般式(V)

 $M(OR^7)$ m

キル基であり、mは金属Mの電荷数と同じ値である。M としてはケイ素、チタン、ジルコン、アンチモン、タン タル、ゲルマニウム、アルミニウムなどである。)。 【0040】本発明におけるハードコート性を有する被 膜を形成せしめる場合には、硬化促進、低温硬化などを 可能とする目的で各種の硬化剤が使用可能である。硬化 剤としては各種エポキシ樹脂硬化剤、あるいは各種有機 ケイ素樹脂硬化剤などが適用される。これらの硬化剤の 具体的な例としては、各種の有機酸およびそれらの酸無 水物、窒素含有有機化合物、各種金属錯化合物あるいは 金属アルコキシド、さらにはアルカリ金属の有機カルボ ン酸塩、炭酸塩などの各種塩、また過酸化物、アゾビス イソブチロニトリルなどのラジカル重合開始剤などが挙

(ここでR⁷はアルキル基、アシル基、アルコキシアル

22

げられる。これらの硬化剤は2種以上混合して使用する ことも可能である。これらの硬化剤の中でも本発明の目 的には、塗料の安定性、コーティング後の塗膜の着色防 止などの点から、特に下記に示すアルミニウムキレート 化合物が有用である。ここでいうアルミニウムキレート 化合物とは、一般式AIYn Z3-n で示されるアルミニ ウムキレート化合物である(但し式中YはOL(Lは炭 素数1~4のアルキル基)、Zは一般式M1COCH2C OM² (M¹, M² はいずれも炭素数 1~4のアルキル 基)で示される化合物に由来する配位子、および一般式 M³ COCH2 COOM4 (M³, M⁴ はいずれも炭素数 1~4のアルキル基)で示される化合物に由来する配位 子から選ばれる少なくとも1つであり、nは0,1また は2である。)。AI Yn Z3-n で示されるアルミニウ ムキレート化合物のうちで、コーティング組成物への溶 解性、安定性、硬化触媒としての効果などの観点からし て、アルミニウムアセチルアセトネート、アルミニウム ビスエチルアセトアセテートモノアセチルアセトネー ト、アルミニウムジー n ーブトキシドーモノエチルアセ トアセテート、アルミニウムージーisoープロポキシ ドーモノメチルアセトアセテートなどが好ましい。これ らの硬化剤は、2種以上を併用して用いることも何ら問 題はない。塗布方法としては通常のコーティング作業で 用いられる方法が適用可能であるが、例えば浸漬塗装 法、流し塗り法、スピンコート法などが好ましい。この ようにして塗布されたコーティング組成物は一般には加 熱乾燥によって硬化される。加熱方法としては熱風、赤 外線などで行なうことが可能である。また加熱温度は適 用される熱可塑性透明樹脂および用いられるコーティン グ組成物によって決定されるべきであるが、通常は室温 から250℃、より好ましくは35~200℃が使用さ れる。これより低温では硬化または乾燥が不充分になり やすく、またこれより高温になると熱分解、亀裂発生な どが起りさらには黄変などの問題を生じやすくなる。

【0041】本発明におけるハードコート性を有する被 膜の屈折率は反射防止性の付与あるいは干渉縞のないプ ラスチック成形体を得るために1.40~1.65の間 で好ましく用いられる。また干渉縞のない高品質なプラ スチック成形体を得るためには、熱可塑性透明樹脂とハ ードコート性を有する被膜の屈折率差を±0.05に設 定することが好ましい。特に干渉縞の発生を極力抑える ことが必要な用途においてはその屈折率差を±0.02 以内に設定することが好ましい。本発明におけるハード コート性を有する被膜の膜厚は特に限定されないが、密 着強度の保持、耐すり傷性などの点から10~20,0 00nmの間で好ましく用いられる。すなわち、10n m未満では被覆効果が認められず、20,000nmを 越えると塗りむらなどが生じ易くなる。

【0042】本発明におけるコーティング材料の塗布に ・ あたっては、塗布されるべき表面は清浄化されているこ

とが好ましく、清浄化に際しては界面活性剤による汚れ 除去、さらには有機溶剤による脱脂、フレオンによる蒸 気洗浄などが適用される。

【0043】さらには、本発明ではハードコート性を有する被膜を被覆する際の熱可塑性透明樹脂との密着性向上を目的に界面を前処理することが可能である。かかる前処理とは、濃度にもよるが酸、アルカリなどによる薬品処理やコロナ放電、減圧下での直流、低周波、高周波、マイクロ波などの活性化ガス処理、短波長紫外線照射などが挙げられる。

【〇〇44】本発明においては好ましく反射防止性を付 与することができる。反射防止性とは、透明成形体を通 して物を見る場合、反射光が強く、反射像が明瞭である ことはわずらわしく、例えば眼鏡レンズではゴースト、 フレア等とよばれる反射像を生じて眼に不快感を与える のを防止することであり、例えば単層被膜においては、 基材より低屈折率の被膜を光学的膜厚が光波長の1/4 ないしはその奇数倍になるように選択することによって 極小の反射率すなわち極大の透過率を与えることであ る。ここで光学的膜厚とは、被膜の屈折率と該被膜の膜 20 厚の積で与えられるものである。反射防止性を付与する 方法としては、ウエットコーティングあるいは真空蒸着 などのドライコーティングが挙げられる。また、反射防 止性を付与する膜構成は単層であっても多層であっても 良く、熱可塑性透明樹脂の屈折率、ハードコート性を有 する被膜の屈折率および膜厚、あるいは要求される反射 防止性能などによってその最適な組合せは決定される。 尚、反射防止特性に関しては既に多くの組合せが提案さ れており(光学技術コンタクト、Vol、9、No. 8. 17~23. (1971), OPTICS OF THIN FILMS, 159~282. A. VASI CEK (NORTH-HOLLAND PUBLISH ING COMPANY). AMSTERDAM (19 60))、本発明においてもこれらの組合せを用いるこ とは何ら問題ない。また、各層間の密着性向上手段とし て前述の前処理などが有効である。

【0045】本発明のプラスチック成形体は、好ましくレンズとして用いることができる。レンズを得る方法には、公知の方法が採用しえ特に限定されないが、例えば、射出成形法、プレス成形法、圧縮成形法、トランス 40ファ成形法、積層成形法、押出成形法などが挙げられる。

【 O O 4 6 】また、本発明のプラスチック成形体は、特にその良好な光学的特性、力学特性、耐衝撃性、耐すり傷性、また大型成形品への適用が容易であり、さらに染色性、耐熱性、耐光性、耐候性を有していることから、眼鏡レンズ等のレンズ以外にも、フィルム、各種表示素子用フィルターなどに好ましく使用される。

[0047]

【実施例】以下に実施例を挙げて本発明を説明するが、

24

本発明はこれらの例によって限定されるものではない。 なお、各測定および評価は次の方法で行った。

【0048】1. 熱可塑性透明樹脂の諸性能

1. 1 光学特性

熟可塑性透明樹脂を互いに直行する2面が鏡面仕上げに なるように研磨した。屈折計(カルニュー光学工業

(株) 社製: KPR-2) を使用し、d線(波長: 587.6 nm) 屈折率 (nd)、下式より求められるアッベ数 (ν d) を測定した。、

10 アッベ数 (ν d) = (n d - 1) / (n f - n c) (ここで、n d: d線屈折率(波長587.6 n m)、 n f: f線屈折率(波長656.3 n m)、n c: c線 屈折率(波長486.1 n m)。) すなわち、その数値が大きいほど低分散であることを示 している。

【0049】1.2 力学特性

10mm×25mm×3mm程度に試料を成形し、オリエンテック(株)社製テンシロン(型式RTM-100)を用いて、支点間距離22mm、曲げ速度1.5mmにて曲げ試験を行った。評価パラメーターは脆さの指標である靭性値(曲げ応力×破断変位)とした。

【0050】1.3 ガラス転移温度

示差走査熱量計(セイコー電子工業(株)社製:SSC 5200)を使用し、以下の条件でガラス転移点温度 (Tg)を測定した。尚、測定は1つのサンプルに対し て、サンプルを測定器から取り出すことなしに2回の測 定操作を行い、2回目の測定結果を使用した。すなわ ち、1回目の測定操作の終了後直ちに下記(ア)の条件 で冷却と冷却後の温度の安定化を行い、その後直ちに同 30 条件で2回目の測定を行って求めた。

【0051】試料容器:アルミニウム製開放型試料容器サンプル量:約5mg

雰囲気:乾燥窒素流(20ml/min)

測定条件:0~250℃ 昇温速度:10℃/分

(ア) 冷却、温度安定化条件

20ml/minの乾燥窒素流雰囲気下、冷却速度20 ℃/minで0℃まで冷却し、その状態で30分間保持 し、温度を安定化させた。

40 【0052】2. ハードコート性を有するプラスチック 成形体の諸性能

2. 1 外観

目視にて透明性やクラックを観察して無いものを〇とした。

【0053】2.2 全光線透過率

デジタルSMカラーコンピューター(スガ試験機(株) 社製:SM-7-CH)を使用し、全光線透過率(T t %)および黄色度(Δ Y I)を測定した。

【0054】2.3 ヘーズ

50 全自動直読へ一ズコンピューター (スガ試験機(株)社

製:HGM-2DP)を使用し、曇価(Hz%)を測定 した。

【0055】2.4 密着性

被膜面に1mmの熱可塑性透明樹脂に達する碁盤目を被膜の上から網ナイフで100個入れて、セロハン粘着テープ(商品名"セロテープ(登録商標)"ニチバン

(株)社製)を強く貼り付け90度方向に急速に剥がして被膜剥離の無いものををOとした。

【0056】2.5 耐すり傷性

被膜面をN o O O O O O のスチールウール (日本スチール 10 ウール (株) 社製:商品名 "ポンスター") で擦ってすり傷具合を判定した。判定基準は、以下のとおりである。、

〇・・・強く摩擦しても傷が付かない

△・・・強く摩擦すると少し傷が付く

×・・・弱い摩擦でも傷が付く。

【0057】2.6 染色性

分散染料(赤、青、黄の3色混合)を用い、93℃で1 O分間染色して染色度合いを上記2.2項に記載した装置を用いて全光線透過率を測定した。尚、全光線透過率 20が小さい程濃染色性を意味する。

【0058】2.7 均染性

上記2. 6項にて染色後の外観をを白い紙上で回転させて目視で観察した。判定基準は、以下のとおりである。、

〇…均一に染色されている

×・・・・染色ムラが観察される。

【0059】2.8 耐光性

紫外線ロングライフフェードメーター (スガ試験機 (株)社製: FALー5B) を使用し、所定時間照射し 30 て上記2. 2項の装置を用いて黄色度 (ΔΥΙ) を測定 した。

【0060】2.9 耐熱性

120℃に設定した乾燥器の中に8時間放置して、上記 2.2項の装置を用いて黄色度(ΔYI)を測定した。 【0061】2.10 屈折率

自記分光光度計 ((株)日立製作所社製: U-341 O)を使用し、反射スペクトルと被膜の膜厚から次式によって算出した。(ここで屈折率をn、入射角を θ (U-3410では6度)、膜厚をd、反射スペクトル中の 40 測定ポイントの2点の波長を λ 1 λ 2とし、この間の干渉の山の数をNとする。)膜厚dは次式によって表される。

[0062] $d = (N-1) / [2 \times (n^2 - s i n)]$ 2θ) $1/2 \times \{(1/\lambda_1) - (1/\lambda_2)\}$

N=2のとき、屈折率nは次式によって表される。

[0063] $n = [\{\lambda_1 \times \lambda_2 / d \times (\lambda_2 - \lambda_1) \}^2 + s i n^2 \theta]^{1/2}$

【0064】 実施例 1

1. 熱可塑性透明樹脂の作製

26

窒素雰囲気下、1、2ージクロロエタン(100ml) 中に 1、1ービス(4ーヒドロキシフェニル)シクロへ キサン(40mmol)、およびトリエチルアミン(8 8mmol) を混合し、氷冷下攪拌した。この溶液にフ ェニルホスホン酸ジクロライド(30mmol)の1, 2-ジクロロエタン(45ml)溶液を60分間かけて 滴下し、滴下終了後室温で120分間攪拌した。その 後、濃度 0. 571 mo 1/1 であるトリホスゲンの 1, 2-ジクロロエタン(5.83ml)溶液を30分 かけて滴下し、滴下終了後120分間攪拌した。次にオ イルバスを用いて溶液温度70℃で120分間攪拌し た。その後、12時間室温にて攪拌を行った。反応溶液 をヘキサン2000mlに投入して再沈し、ポリマーを 濾取した後、(1)エタノール2000ml、(2)水 **/エタノール=1/1混合溶液2000ml、(3)水** 2000mlの順で生成したポリマーを洗浄、乾燥して 目的の樹脂粉末を収率91%で得た。得られた樹脂粉末 の熱特性をDSCで測定するとTgは、141℃であっ た。また得られた樹脂粉末を220℃に加熱した金型に 投入した後に金型を閉じ圧力2 tにて加圧後、金型を冷 却した。冷却後に金型を分割することによって、熱可塑 性透明樹脂を得た。この熱可塑性透明樹脂の光学特性 は、屈折率が1.61、アッベ数が31であった。ま た、力学特性は、靭性値23であった。さらに、近視用 高度数の-8Dのレンズ(中心厚み: 1.5mm)を作 製し蛍光灯透過光でコバ厚の厚い部分の色収差観察した ところ、虹状には観察されなかった。

【0065】2. コーティング組成物の作製

2. 1 アーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン 加水分解物の調製

撹拌装置を備えた反応器に γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン53.6gを仕込み、液温を 10° Cに保ち、撹拌しながら0.01規定塩酸水溶液 12.3gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、 γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を得た。

2 2 コーティング組成物の調製

前記 γ ーグリシドキシプロピルトリメトキシシラン加水分解物に、n ープロピルアルコール9.3 g、ベンジルアルコール9.7 g、N、Nージメチルホルムアミド40.5 g、アセチルアセトン11.6 g、ケイ素系界面活性剤0.8 g、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(シェル化学(株)社製:商品名"エピコート827")37.9 gを配合混合し、さらにコロイド状五酸化アンチモンゾル(日産化学(株)社製:商品名"AMTー135" 平均粒子径 30 nm)216.8 g、アルミニウムアセチルアセトネート7.6 gを配合し、充分撹拌した後、コーティング組成物とした。

【0066】3.ハードコート性を有するプラスチック

50 成形体の作製

前記1項によって得られた熱可塑性透明樹脂に前記2. 2項で調製したコーティング組成物を引き上げ速度10 cm/分の条件で熱可塑性透明樹脂に浸漬塗布し、次い で100℃で12分の予備硬化を行った。その後110 ℃で4時間加熱してハードコート性を有するプラスチッ ク成形体を得た。

【0067】得られたハードコート性を有するプラスチ ック成形体の諸特性は、外観はO、Ttは88.5%、 ΔYIは2. O、Hzは1. 2%、密着性はO、耐すり 傷性は〇、染色性はTtが30%、均染性は〇、耐光性 10 た。 は300時間照射後のΔΥΙが3.2、耐熱性は120 ℃/8 h 加熱後の Δ Y I が 2. 2 であった。尚、ハード コート性を有する被膜の屈折率は、1.59であった。 【0068】実施例2

コーティング組成物の調製およびハードコート性を有す るプラスチック成形体の作製方法を以下に示す通りに変 更する以外は、実施例1と同様に行った。

【0069】1. コーティング組成物の作製 ペンタエリスリトールトリアクリレート60.0g、2 ーヒドロキシー3ーフェノキシプロピルアクリレート1 0.0g、ケイ素系界面活性剤 0.5gを配合混合し、 さらにコロイド状五酸化アンチモンゾル(日産化学)

(株) 社製:商品名 "AMT-130" 平均粒子径 2 Onm) 30. Og、2-メチルー4' -メチルチオー 2-モリホリノプロピオフェノン2. Og、2-ヒドロ キシシクロヘキシルフェニルケトン1.5g配合し、充 分撹拌した後、コーティング組成物とした。

【〇〇7〇】2、ハードコート性を有するプラスチック 成形体の作製

実施例1の熱可塑性透明樹脂に前記1で作製したコーテ 30 ィング組成物を引き上げ速度10cm/分の条件で熱可 塑性透明樹脂に浸漬塗布し、次いで80℃で10分の予 備硬化を行った。その後高圧水銀灯で積算光量5400 mJ/cm²の条件で紫外線照射を行いハードコート性 を有するプラスチック成形体を得た。

【〇〇71】得られたハードコート性を有するプラスチ ック成形体の諸特性は、外観は〇、Ttは88. 2%、 ΔYIは2. 5、Hzは1. 1%、密着性はO、耐すり 傷性は〇、染色性はTtが75%、均染性は〇、耐光性 は300時間照射後のΔΥΙが4.6、耐熱性は120 ℃/8h加熱後のAYIが3.1であった。尚、ハード コート性を有する被膜の屈折率は、1.56であった。

【0072】実施例3

コーティング組成物の調製およびハードコート性を有す るプラスチック成形体の作製方法を以下に示す通りに変 更する以外は、実施例1と同様に行った。

【〇〇73】1. コーティング組成物の作製

1. 1 ポリビニルアルコールの調製

撹拌装置を備えた反応器に精製水を304.0g仕込 み、準完全鹼化型(91~94mol%)、重合度(6 50 テイング組成物を用い単層からなる反射防止膜を形成し

28

00) のポリビニルアルコール96. 0gを配合し、そ の後80~90℃に保ち、撹拌しながら溶解させた。 1. 2 γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

加水分解物の調整

撹拌装置を備えた反応器にγーグリシドキシプロピルト リメトキシシラン53.6gを仕込み、液温を10℃に 保ち、撹拌しながら O. O 1 規定塩酸水溶液 1 2. 3 g を徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、アーグリ シドキシプロピルトリメトキシシランの加水分解物を得

1. 3 コーティング組成物の調整

前記1.1項のポリビニルアルコール水溶液101.6 g、前記1. 2項のアーグリシドキシプロピルトリメト キシシラン加水分解物4.5g、フッ素系界面活性剤 0.3g、精製水419.6g、メチルアルコール33 7. 6g、1, 3ージメチルー2ーイミダゾリジノン6 9. 7g、1, 4-ジオキサン29. 9gを配合混合 し、さらにコロイド状シリカゾル(触媒化成工業(株) 社製:商品名"OSCAL-1132"平均粒子系13 nm) 86.6g、アルミニウムアセチルアセトネート O. 3gを配合し、充分撹拌した後、コーティング組成 物とした。

【0074】2、ハードコート性を有するプラスチック 成形体の作製

実施例1の熱可塑性透明樹脂に前記1. 3項で調製した コーティング組成物を引き上げ速度20cm/分の条件 で熱可塑性透明樹脂に浸漬塗布し、次いで90℃で12 分の予備硬化を行った。その後130℃で2時間加熱し てハードコート性を有するプラスチック成形体を得た。 【0075】得られたハードコート性を有するプラスチ ック成形体の諸特性は、外観は〇、Ttは91.8%、 **ΔΥΙは1.9、Hzは1.0%、密着性は〇、耐すり** 傷性は△、染色性はTtが85.0%、均染性は〇、耐 光性は300時間照射後のΔYIが3.0、耐熱性は1 20℃/8 h 加熱後のΔY I が 2. 1であった。尚、ハ ードコート性を有する被膜の屈折率は、1.50であっ た。

【0076】実施例4

実施例1で得られたハードコート性を有するプラスチッ ク成形体に真空蒸着法でSiO2およびZrO2の金属酸 化物物質を用い等価膜法で5層からなる反射防止膜を形 成した。

【0077】得られたハードコート性を有するプラスチ ック成形体の反射干渉色は緑色を呈し、Ttは98. 2 %であった。尚、蛍光灯下で干渉縞観察をしたところ観 察されなった。

【0078】実施例5

実施例2で得られたハードコート性を有するプラスチッ ク成形体をスピンコート法で以下に示す反射防止用コー

29

た。

【0079】1. 反射防止用コーティング組成物の作製 1. 1 メチルトリメトキシシラン、3. 3. 3ートリフロロプロピルトリメトキシシラン共加水分解物の調製 撹拌装置を備えた反応器にメチルトリメトキシシラン 4. 9g、3. 3ートリフロロプロピルトリメトキシラン3. 5gを仕込み、液温を10℃に保ち、撹拌しながら0. 01規定塩酸水溶液2. 8gを徐々に滴下する。滴下終了後冷却をやめて、メチルトリメトキシシラン、3. 3. 3ートリフロロプロピルトリメトキシシ 10ランの共加水分解物を得た。

1. 2 コーティング組成物の調整

前記1. 1項のメチルトリメトキシシラン、3. 3. 3 ートリフロロプロピルトリメトキシシラン共加水分解物に、nープロピルアルコール56. 0g、蒸留水24. 0g、エチルセロソルブ7. 5g、あらかじめnープロピルアルコールで5wt%に調整したケイ素系界面活性剤1. 0g、アルミニウムアセチルアセトネート0. 24gを配合し、充分撹拌した後、コーティング組成物とした。

1.3 反射防止性を有するプラスチック成形体の作製前記1.2項で調製したコーティング組成物を3.50 Orpmの回転数でスピンコーティングし、次いで82℃で12分の予備硬化を行った。その後93℃で4時間加熱してハードコート性を有するプラスチック成形体を得た。

【0080】得られたハードコート性を有するプラスチック成形体の反射干渉色は赤紫色を呈し、Ttは96. 1%であった。

【0081】実施例6

1. 熱可塑性透明樹脂の作製

窒素雰囲気下、1、2ージクロロエタン(50ml)中にピスフェノールA(20mmol)、およびトリエチルアミン(40mmol)を混合し、氷冷下攪拌した。この溶液にフェニルホスホン酸ジクロライド(20mmol)の1、2ージクロロエタン(60ml)溶液を35分間かけて滴下し、滴下終了後室温で90分間攪拌した。その後、実施例1と同様に処理(収率85%)し、樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末の熱特性をDSCで測定するとTgは、110℃であった。また得られた樹脂粉末を220℃に加熱した金型に投入した後に金型を閉じ圧力2tにて加圧後、金型を冷却した。冷却後に金型を分割することによって、熱可塑性透明樹脂を得た。この熱可塑性透明樹脂の光学特性は、屈折率が1.61、アッベ数が30であった。また、力学特性は、靭性値1であった。

【0082】2. ハードコート性を有するプラスチック 成形体の作製

前記1によって得られた熱可塑性透明樹脂に実施例1の コーティング組成物を同様に設け、ハードコート性を有 50 30

するプラスチック成形体を得た。得られたハードコート性を有するプラスチック成形体の諸特性は、外観は〇、Ttは88.7%、 Δ YIは1.9、Hzは1.1%、密着性は〇、耐すり傷性は〇、染色性はTtが2.9%、均染性は〇、耐光性は300時間照射後の Δ YIが3.0、耐熱性は120 $^{\infty}$ /8 h加熱後の Δ YIが2.1であった。

【0083】実施例7

1. 熱可塑性透明樹脂の作製

実施例6で得られた樹脂粉末と市販されているポリカーボネート樹脂 "タフロンA2200" (出光石油化学 (株)社製)を繰り返し単位モル比1対1で溶液混合 (濃度0.5mol/lのジクロロエタン溶液)し、その後実施例1と同様に処理し、樹脂粉末を得た。得られた樹脂粉末のTgは、125℃であった。また得られた樹脂粉末を220℃に加熱した金型に投入した後に金型を閉じ圧力2tにて加圧後、金型を冷却した。冷却後に金型を分割することによって、熱可塑性透明樹脂を得た。この熱可塑性透明樹脂の光学特性は、屈折率が1.59、アッベ数が30であった。また、力学特性は、靭性値15であった。

【0084】2. ハードコート性を有するプラスチック 成形体の作製

前記1によって得られた熱可塑性透明樹脂に実施例1のコーティング組成物を同様に設け、ハードコート性を有するプラスチック成形体を得た。得られたハードコート性を有するプラスチック成形体の諸特性は、外観は〇、Ttは89.0%、 Δ Y I は1.8、H z は1.2%、密着性は〇、耐すり傷性は〇、染色性はTtが30%、均染性は〇、耐光性は300時間照射後の Δ Y I が2.8、耐熱性は120 $\mathbb C$ $\mathbb C$ 8 h 加熱後の Δ Y I が2.0であった。

【0085】比較例1

0 【0086】比較例2

熱可塑性透明樹脂として出光石油化学(株)社製のポリカーボネート樹脂 "タフロンA 2 2 0 0" (屈折率が 1.58、アッベ数が29)を用い、近視用高度数のー8 Dのレンズ (中心厚み:1.5 mm)を作製し蛍光灯透過光でコバ厚の厚い部分の色収差観察したところ、虹状に観察され光学的にやや不良であった。

[0087]

【発明の効果】本発明によって得られたハードコート性 を有するプラスチック成形体は、以下に示す効果があ る。

- (1) 射出成形が可能であり、大量生産性および安価な プラスチック成形体が得られる。
- (2) 高屈折率、高アッベかつ高Tgのプラスチック成形体が得られる。
- (3) 高い耐すり傷性の表面を有し、耐熱性、耐久性に

32

優れている。

- (4)染色が可能であり、ファッション性に優れる。
- (5) 耐衝撃性に優れ、かつコバ厚の薄い度付きレンズ が得られる。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 7

識別記号

FΙ

20

テーマコード(参考)

// CO8L 101:00

G02B 1/10

Z

Fターム(参考) 2K009 AA15 BB24 CC24 CC33 CC34 CC35 CC37 CC42 DD02 DD05

DD06

4F006 AA31 AB03 AB20 AB24 AB32

AB34 AB35 AB37 AB39 AB67

AB73 BA01 BA02 BA14 CA05

. DA04

4J030 CA01 CB02 CB14 CB32 CB33

CB35 CB52 CC25 CD11 CE02

CG06

4J038 BA021 CE021 CG001 DA161

DB001 DE001 DG001 DL031

PB08 PC08

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

□ BLACK BORDERS
□ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
□ FADED TEXT OR DRAWING
□ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
□ SKEWED/SLANTED IMAGES
□ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
□ GRAY SCALE DOCUMENTS
□ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
□ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

☐ OTHER:

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.